

Requested Patent: DE3027256A1
Title: A MULTI-LAYER SYSTEM FOR HEAT PROTECTIVE APPLICATIONS ;
Abstracted Patent: GB2080339 ;
Publication Date: 1982-02-03 ;
Inventor(s):
Applicant(s): BOSCH GMBH ROBERT ;
Application Number: GB19810021770 19810715 ;
Priority Number(s): DE19803027256 19800718 ;
IPC Classification: C23C15/00 ;
Equivalents: ;

ABSTRACT:

A multi-layer heat protective structure exhibiting improved corrosion resistance e.g. for use in windows comprises a carrier 21 e.g. of polyester foil overlaid by a metal layer 25 which may be sprayed silver, and further including one or more dielectric layers such as TiO₂ layers 22, 24, 26, 28 and pure TiN or TiO₂/TiN mixture layers 23, 27, at least one of the dielectric layers necessarily including a metal nitrogen compound. The dielectric layers may be applied by reactive magnetron atomization in an atmosphere including Ar, O₂, N₂. A de-mirroring layer 32 (Figure 3) of magnesium fluoride may be applied to the back of the foil 31 whereby transmission factors of 88% are achieved in the visible and near i.r. range compared to a reflective capacity of about 95% in the far i.r.

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3027256 A1

⑯ Int. Cl. 3:
E 04 B 1/78
E 06 B 9/24
C 23 C 15/00

⑯ Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart, DE

⑯ Aktenzeichen: P 30 27 256.1
⑯ Anmeldetag: 18. 7. 80
⑯ Offenlegungstag: 18. 2. 82

⑯ Zusatz in: P 30 39 821.1

⑯ Erfinder:

Brill, Klaus, Dr., 7015 Korntal, DE; Grothe, Wolfgang, 7531
Tiefenbronn, DE

⑯ Recherchenergebnis gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG:

DE-AS	25 13 216
DE-OS	29 00 392
DE-OS	27 50 500
DE-OS	27 03 688
DE-OS	26 10 370
DE-OS	25 54 854
DE-OS	25 45 610
DE-OS	25 44 245
DE-OS	25 24 461
DE-OS	24 17 927
DE-GM	77 33 770
DE-GM	70 10 067
CH	5 16 053

⑯ Mehrschichtsystem für Wärmeschutzanwendungen und Verfahren zu seiner Herstellung

DE 3027256 A1

DE 3027256 A1

3027256

R. 6428
Ot/Jä 15.7.1980

Robert Bosch GmbH, Stuttgart 1

Ansprüche

1. Mehrschichtsystem für Wärmeschutzanwendung, gekennzeichnet durch ein hohes Reflexionsvermögen im fernen Infrarot-Spektralbereich und ein hohes Transmissionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Infrarot-Spektralbereich, mit einem Träger, mit einer metallischen Schicht wie Silber, Gold, Aluminium, Kupfer oder dergleichen und wenigstens einer auf die Metallschicht (13, 25) aufgebrachten dielektrischen Deckschicht (12, 14, 22 - 24, 26 - 28, 33 - 35), welche eine Metall-Stickstoffverbindung enthält, wobei die Deckschicht oder die Metallschicht mit dem Träger (11, 21, 31) verbindbar ist.
2. Mehrschichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (12, 14) aus einem Gemisch von Metalloxid und Metallstickstoff besteht.

...

130067/0116

3027256

5428

- 2 -

3. Mehrschichtsystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (12, 14) aus einem Gemisch von Titandioxid und Titannitrid besteht.

4. Mehrschichtsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (12, 14) aus einem Gemisch von Metalloxid, Metallstickstoff und Oxidnitriden besteht.

5. Mehrschichtsystem nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (12, 14) aus einem Gemisch von Titandioxid, Titannitrid und Titan-Oxidnitrid besteht.

6. Mehrschichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (22 - 24, 26 - 28) als Mehrschichtsystem ausgebildet ist und aus einer Metallnitrid-Schicht (23, 27) und wenigstens einer Metalloxid-Schicht (22, 24, 26, 28) besteht.

7. Mehrschichtsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (22-24, 26 -28) wenigstens aus einer Titandioxid-Schicht (22, 24; 26, 28) und einer Schicht aus einem Titandioxid-Titanstickstoff-Gemisch (23, 27) besteht.

- 3 -

8. Mehrschichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (12, 14) als reine Titannitrid-Schicht ausgebildet ist.

9. Mehrschichtsystem nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschichten mit unterstöchiometrischem Sauerstoffgehalt aufbringbar sind.

10. Mehrschichtsystem nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer TiO_x -Schicht mit $x = 1,60 - 1,98$ aufgebracht ist.

11. Mehrschichtsystem nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger (11, 21) ein transparenter Kunststoff, insbesondere eine Polyesterfolie, vorgesehen ist.

12. Mehrschichtsystem nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger Glas vorgesehen ist.

13. Mehrschichtsystem, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Rückseite des Trägers (11, 21, 31) eine weitere dielektrische Schicht (32) aufgebracht wird.

- 4 -

14. Mehrschichtsystem nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (32) als $\lambda/4$ -Magnesiumflouridschicht ausgebildet ist, mit einer Schichtdicke von ca. 900 Å.

15. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtsystems mit hohem Reflexionsvermögen im fernen Infrarot-Spektralbereich und hohem Transmissionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Infrarot-Spektralbereich mit einer metallischen Schicht wie Silber, Gold, Aluminium, Kupfer sowie wenigstens einer dielektrischen Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die dielektrische Deckschicht in einer Argon-Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre auf die Metallschicht (13, 25) aufgebracht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe einer reaktiven Magnetronzerstäubung auf eine Trägerfolie (11) eine erste Metalloxid-Metallnitrid-Schicht (12) (Oxidnitride), darauf eine reine Metallschicht (13) und schließlich eine weitere Metalloxid-Metallnitrid-Schicht (14) aufgebracht werden.

17. Verfahren nach anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine ca. 50 µm dicke Polyesterfolie (11) nacheinander eine TiO_2 -TiN-Schicht (12), eine Silberschicht

130067/0116

...

3027256
6428

- 5 -

(13) mit einer Massenbelegung von 8 - 14 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, insbesondere 11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ sowie eine weitere TiO_2 - TiN -Schicht (14) aufgebracht werden, wobei die dielektrischen Schichten (12, 14) folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten haben:

Titan	60 - 70 insb. 65 Gew.-%
Stickstoff	2 - 20 insb. 13 Gew.-%
Sauerstoff	10 - 40 insb. 22 Gew.-%

18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß auf die metallische Schicht (25) wenigstens auf einer Seite zunächst eine Metalloxid-Schicht (24, 26) dann eine Metalloxid-Metallstickstoff-Schicht (23, 27) und schließlich eine weitere Metalloxid-Schicht (22, 28) aufgebracht wird.

130067/0118

3027256

6.

R. 6428

Ot/Jä 15.7.1980

Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart 1

Mehrschichtsystem für Wärmeschutzanwendungen und Verfahren zu seiner Herstellung

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Mehrschichtsystem nach der Gattung des Hauptanspruchs. Bekannt sind Sonnenschutzfolien, die im Sommer als Sonnenschutz im Bereich des Fensters angebracht werden und durch Reflexion der Sonnenstrahlung ein übermäßiges Aufheizen des Rauminneren verhindern.

Weiterhin bekannt sind Wärmeschutzworrichtungen, die im Winter einen Schutz gegen Wärmeabstrahlung aus dem Rauminneren nach außen hin bieten (DOS 27 03 688) und somit zu einer Herabsetzung der Wärmedurchgangszahlen und der Wärmeeverluste vom Rauminneren nach außen führen.

Sowohl die Sonnenschutz- als auch die Wärmeschutzworrichtung beruhen auf dem Prinzip der Reflexion von Strahlung an einem z. B. auf eine Trägerfolie aufgedampften Metallfilm. Durch eine Entspiegelungsschicht kann dabei die Durchlässigkeit einer dünnen Metallschicht im sichtbaren Spektralbereich erhöht werden. Bekannt sind daher Mehrfach-Schichtsysteme aus me-

...

130067/0116

3027256

6428

-2-

tallischen und dielektrischen Schichten. Dabei werden als Metalle vorwiegend Silber, Gold, Aluminium und Kupfer verwendet. Die dielektrischen, d. h. nicht leitenden Schichten sind hochbrechende Metalloxide, wie z. B. TiO_2 , SiO_2 , Ti_2O_3 , Ta_2O_5 , ZrO_2 oder Metallsulfide wie z. B. ZnS. Diese Mehrschichtsysteme werden auf Kunststofffolien oder Glasträger aufgebracht und für Zwecke des Wärmeschutzes oder der flächenförmigen Beheizung eingesetzt. Wärmeschutzvorrichtungen sollen eine hohe Durchlässigkeit im sichtbaren Spektralbereich und ein hohes Reflexionsvermögen für Infrarot-Strahlung (fernes Infrarot, $\lambda = 10 \mu m$), d. h. für Wärmestrahlung aus dem Rauminneren aufweisen.

Vorteile der Erfindung

Die Verwendung von erfindungsgemäßen Mehrschichtsystemen erfolgt aus folgenden Gründen:

Zunächst soll die elektrisch leitende, die Infrarot-Reflexion bewirkende Metallschicht bessere Haftbedingungen auf der Unterlage erhalten. Weiterhin bewirken die dielektrischen Schichten durch beidseitige Bedeckung der Metallschicht einen guten Schutz gegen Korrosion. Die Metallschicht kann jedoch auch, eventuell mit Vorbekeimung, direkt auf die Trägerfolie oder auf Glas aufgebracht und nur einseitig mit einer Deckschicht versehen werden.

Die Durchsichtigkeit der Metallschicht hängt vom Reflexionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich ab. Das Reflexionsvermögen ist eine Funktion der Brechzahl des Stoffes. Die aufgebrachte Metallschicht hat ein

...

130067/0116

3027256

6428

relativ hohes Reflexionsvermögen (hohe Brechzahl) im sichtbaren Spektralbereich. Ihre Durchlässigkeit ist daher für die angestrebte Anwendung zunächst nicht befriedigend.

Durch Anpassung der dielektrischen Deckschicht hinsichtlich ihrer Brechzahl (im Idealfall n_{Luft} : $n_{Deckschicht} = n_{Deckschicht} : n_{Metall}$) und damit der Intensität der Reflexion sowie nach Anpassung ihrer Schichtdicke ($2\Delta = \lambda/2$; 2Δ = Weglänge des reflektierten Strahls in der Deckschicht) treten Interferenzerscheinungen im sichtbaren Spektralbereich auf, d. h. die Reflexion an der Metallschicht und an der dielektrischen Schicht kompensieren sich im Idealfall. Hierdurch erhöht sich die Durchlässigkeit im sichtbaren Spektralbereich des Mehrschichtsystems. Die dielektrische Deckschicht ist demnach zur Erhöhung der Durchlässigkeit von Vorteil. Bei bekannten Deckschichten werden Metall-Nitride im optischen Anwendungsbereich nicht verwendet, da diese in reiner Form eine ungenügende Durchlässigkeit im sichtbaren Bereich aufweisen.

Die erfindungsgemäße Anordnung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat gegenüber den bekannten Systemen den Vorteil, daß eine entscheidende Verbesserung bekannter Mehrschichtsysteme hinsichtlich der Beständigkeit des gesamten Schichtsystems gegen äußere Einflüsse, insbesondere mechanische, chemische und elektrochemische Einflüsse bewirkt wird, ohne daß das Transmissionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich sich verschlechtert. Mit dem erfindungsgemäßen Mehrschichtsystem wird deshalb eine Verbesserung der Eigenschaften gegen Korrosions-

3027256

3428

.9.

-4-

erscheinungen erreicht. Durch das erfindungsgemäße Mehrschichtsystem wird insbesondere auch eine bessere Beständigkeit gegen Einwirkung gasförmiger und flüssiger Medien erzielt. Diese Verbesserung wird u. a. durch Einlagerung von Metall-Nitriden in die Deckschicht erreicht, ohne daß sich dadurch die Durchsichtigkeit merklich verschlechtert.

Das erfindungsgemäße Wärmeschutzsystem hat ein hohes Transmissionsvermögen ($\vartheta > 80 \%$) im sichtbaren und nahen Infrarot-Spektralbereich ($\lambda = 0,4$ bis $1,4 \mu\text{m}$), während in diesem Wellenlängenbereich das Reflexionsvermögen für Wärmestrahlung des Sonnenlichts niedrig ist ($R \sim 10-60 \%$). Hieraus folgt, daß ein gewisser Strahlungsanteil des Sonnenlichts von außen in das Rauminnere eindringen und dieses erwärmen kann.

Das Wärmeschutzsystem verhindert jedoch eine Abstrahlung der Wärme vom Rauminneren nach außen. Im Bereich des "fernen Infrarot" (Wellenlänge der Strahlung eines schwarzen Körpers bei Raumtemperatur: $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$) weist das erfindungsgemäße Wärmeschutzsystem ein sehr hohes ($R \sim 95 \%$) Reflexionsvermögen auf. Hierdurch wird die Wärmestrahlung ins Rauminnere reflektiert bzw. der Strahlungsaustausch mit dem Außenraum infolge des niedrigen Emissionskoeffizienten der Beschichtung stark herabgesetzt.

Das Wärmeschutzsystem ist demnach gut durchlässig für Sonnenenergie (Raumaufheizung) jedoch verhindert es, daß die Raumenergie wieder nach außen abgestrahlt wird.

Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren

...

130067/0116

3027256

-18.

6428

-5-

zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtsysteme, die die zuvor geschilderten Vorteile aufweisen.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen ist eine vorteilhafte Weiterbildung und Verbesserung des im Hauptanspruch angegebenen Mehrschichtsystems möglich. Weiterhin sind vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens in weiteren Unteransprüchen dargelegt.

Besonders vorteilhaft sind Mehrschichtsysteme bei denen als Metallschicht Silber und als dielektrische Schicht Titandioxid verwendet wird, wobei durch reaktive Zerstäubung (Kathodenerstäubung) in einer Argon-Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre Deckschichten mit hoher Beständigkeit hergestellt werden. Wegen der erreichbaren hohen Abstaubraten erscheint der Einsatz der Magnetronzerstäubung in der Bandbedampfung besonders zweckmäßig.

Die Deckschicht des erfindungsgemäßen Mehrschichtsystems kann entweder aus einem Gemenge der einzelnen Verbindungen (z. B. TiO_2 , TiN oder aus Oxidnitriden) bestehen oder es können die einzelnen Verbindungen in einem jeweils gesonderten Arbeitsgang als einzelne Schichten aufgebracht werden. Dies lässt sich technisch durch einen wiederholten Banddurchlauf auf einfache Weise erreichen. Da die geforderten geringen Schichtdicken bei relativ hohen Bandgeschwindigkeiten erzeugt werden können, ist das Verfahren auch sehr wirtschaftlich. Auf diese Weise kann z. B. eine TiO_2 -Schicht, in die eine TiO_2 -TiN-Schicht oder eine reine TiN-Schicht eingebettet ist, hergestellt werden. Hieraus ergibt sich der Vorteil, daß in einer sehr dünnen

Lage ein noch höherer TiN-Anteil eingebaut werden kann. Der erwünschte Schutzeffekt kann auf diese Weise noch erhöht werden.

Neben der Herstellung von Deckschichten mit homogener Verteilung (Gemenge der Verbindungen TiO_2 , TiN, TiO_2TiN) oder reinen Schichten dieser Verbindungen besteht eine weitere Möglichkeit, die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen darin, die Metallocid-Schicht, z. B. TiO_2 -Schicht unterstöchiometrisch, d. h. mit einem geringeren Sauerstoffgehalt aufzubauen. In der Aufdampftechnik sind unterstöchiometrische Schichten auch für Titanoxid an sich bekannt. Diese Schichten haben die Eigenschaft, daß sie durch Sauerstoffeinwirkung, z. B. bei Luftzutritt, aufoxidiert werden. Die erfundungsgemäße unterstöchiometrische Schicht zeigt diesen Effekt nicht. Sie ist aufgrund ihrer Struktur und Zusammensetzung stabil, so daß durch Einwirkung des Luftsauerstoffs allein keine Oxidation erfolgt. Diese kann erst durch Einwirkung stärkerer Oxidationsmittel, wie z. B. Ozon erfolgen.

Besonders vorteilhaft ist eine TiO_x -Schicht mit $x = 1,60 - 1,98$. Hierdurch wird zwar die Absorption der Raumstrahlung geringfügig um 0,5 - 1 % erhöht, aber der Einfluß eindiffundierender oxidierender Stoffe auf die Metallschicht wird durch Reaktion mit dem metallischen Titan in der TiO_x -Schicht herabgesetzt. Durch diese Reaktion wird vermutlich eine Abdichtung der Diffusionswege und damit der erwünschte Korrosionsschutz erreicht, d. h. eine nachträgliche Oxidation findet nicht in der reinen Metallschicht sondern infolge der Leerstellen in der dielektrischen Schicht statt.

5428
3027256

12.

Durch unterstöchiometrische Ausbildung des Titandi-oxidanteils im Schichtsystem nach der Erfindung kann ein zusätzlicher Effekt zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden.

Als Metalloxide eignen sich insbesondere die Oxide von Titan, Silizium, Tantal, Zirkon sowie Metallsulfide wie ZnS.

Zeichnung

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Fig. 1 ein Mehrschichtsystem mit einer erfindungsgemäßen dielektrischen Schicht beidseitig der Metallschicht auf einem Träger, Fig. 2 ein Mehrschichtsystem mit einer dielektrischen Schicht, die selbst aus einer Mehrfachschicht zusammengesetzt ist. und Fig. 3 ein Ausführungsbeispiel mit einer weiteren Deckschicht auf der Folienrückseite.

Beschreibung der Erfindung

Das in Fig. 1 dargestellte Mehrschichtsystem besteht aus einem Träger 11, z. B. eine 50 μ m dicke Polyesterfolie, auf welche die dielektrischen Schichten 12, 14 und die Metallschicht 13 aufgebracht sind. Der Träger ist z. B. auf der dem Raum abgewandten Seite hin angeordnet. Hierdurch wird die Absorption der Raumstrahlung im Träger vermieden. Wie zuvor schon erwähnt, kann jedoch auch eine andere Anordnung (Deckschicht nach außen) vorteilhaft sein (geringeres Emissionsvermögen der Deckschicht). Die elektrische leitende Metallschicht 13 besteht vorzugsweise aus Silber und ist zwischen zwei dielektrischen Schichten eingebaut. Als Metallschicht eignet sich jedoch auch Gold, Aluminium oder Kupfer.

130067/0116

...

3027256

-13-

6426

-8-

Grundsätzlich gibt es drei Arten des Aufbaus des erfindungsgemäßen Mehrschichtsystems:

a) Fig. 1:

Die auf die Metallschicht 13 aufzubringende Deckschicht 12, 14 wird in einem Arbeitsgang z. B. durch Kathodenerstäubung hergestellt. In diesem Fall besteht sie aus einem (homogenen) Gemisch der Verbindungen Metallloxid (z. B. TiO_2), Metallnitrid (z. B. TiN) und soweit vorhanden Oxidenitride (z. B. TiO_2TiN). Die Metallschicht 13 ist entweder beidseitig in einer Deckschicht 12, 14 eingebettet, wobei als Träger 11 z. B. eine Polyesterfolie oder Glas dienen kann. Die Metallschicht 13 kann aber auch direkt auf den Träger 11 aufgebracht werden und nur einseitig mit einer Deckschicht 14 versehen werden.

Die technischen und chemischen Daten (Aufbau) der Metallschicht 13 und der Deckschicht 12, 14 sind folgende:

1. Metallschicht: Massenbelegung mit Silber $m_{Ag} = 8 - 14 \mu\text{g/cm}^2$, vorzugsweise $11 \mu\text{g/cm}^2$. Der gemessene Quadratswiderstand der vorzugsweise verwendeten Schicht beträgt 7Ω .
2. Deckschicht: Die gesamte Massenbelegung mit Titan für beide Schichten 12 und 14 beträgt $m_{Ti} = 8 - 16 \mu\text{g/cm}^2$, vorzugsweise $12 \mu\text{g/cm}^2$. Von der gesamten Titanbelegung entfällt auf die Schichten 12 und 14 je die Hälfte.

...

130067/0116

3027256

14.

6428

- 9 -

Die dielektrischen Schichten nach der Erfindung enthalten weiterhin noch Sauerstoff und Stickstoff in Form von Oxid, Nitrid und Oxidenitrid in folgenden Gewichtsverhältnissen

60 - 70 Gew.-% Titan

2 - 20 Gew.-% Stickstoff

und 10 - 40 Gew.-% Sauerstoff.

Für die vorzugsweise verwendete Schicht ergibt sich eine Zusammensetzung von

65,4 Gew.-% Titan

12,7 Gew.-% Stickstoff

21,9 Gew.-% Sauerstoff.

b) Fig. 2:

Die auf die Metallschicht aufzubringende Deckschicht besteht ihrerseits aus einem Mehrschichtsystem, wobei die Schichten durch gesonderte Arbeitsgänge in einem oder mehreren Durchläufen durch die Zerstäubungsanlage hergestellt werden. Folgender Aufbau der auf z. B. einer Silberschicht einseitig oder beidseitig aufzubringenden Deckschicht ist möglich:

TiO_2 -Schicht - TiN-Schicht - TiO_2 -Schicht

oder

TiO_2 -Schicht - TiO_2 -TiN-Schicht - TiO_2 -Schicht.

Folgende Daten sind wesentlich:

Bei der Mehrfachschicht verteilt sich der Titan gehalt zu je einem Drittel auf die drei Schichten, d. h. die Massenbelegung mit Titan je Schicht

beträgt

$$m_{Ti} = 1,3 - 2,7 \text{ } \mu\text{g/cm}^2, \text{ vorzugsweise } 2 \text{ } \mu\text{g/cm}^2.$$

Die nitridhaltige Schicht kann aus reinem Titan-nitrid in stöchiometrischer Zusammensetzung bestehen oder, wie oben angegeben, aus einem Gemisch aus Titanoxid und Titannitrid. In diesem Fall sollten jedoch mindestens 50 % des Titans in Nitrid-form vorliegen. Die optische Wirkung der Mehrfach-schicht entspricht derjenigen der Einfachschicht mit homogener Verteilung der Bestandteile.

In Fig. 2 ist auf den Kunststoffträger 21 (Poly-esterfolie) die erste dielektrische Mehrfachschicht 22 - 24 aufgebracht. Sie besteht z. B. aus einer TiO_2 -Schicht 22, 24, in die eine TiO_2 -TiN-Schicht 23 oder auch eine reine TiN-Schicht eingebettet ist. Darüber befindet sich die reine Metallschicht 25 (z. B. Silberschicht), welche von einer weiteren dielektrischen Mehrfachschicht 26 - 28 abgedeckt ist. Die Schicht 26 - 28 entspricht ihrem Aufbau nach der Schicht 22 - 24.

c) Fig. 3:

Mit einem Schichtaufbau nach Fig. 1 mit z. B. einer reinen TiO_2 -Ag- TiO_2 -Schicht kann im sichtbaren Spek-tralbereich eine Durchlässigkeit von ca. 84 % er-reicht werden. Die Verluste in Höhe von 16 % ent-stehen durch Reflexion an den Grenzflächen infolge nicht vollkommener Anpassung sowie Absorption in der Trägerfolie 11 und in den verschiedenen Schichten. Bei freitragender Verwendung der Folie 11 entfällt ein Anteil von ca. 5 % (Brechzahl der Polyesterfolie $n = 1,6$) auf die Reflexion an der unbeschichteten Seite der Folie.

...

3027256
5428

• 16 •

- 11 -

Mit Anordnung entsprechend Fig. 3 wird die Durchlässigkeit der Wärmeschutzfolie noch weiter erhöht.

Die Ausführung der Wärmeschutzfolie besitzt auf der Folienrückseite (s. Fig. 3) eine Entspiegelungsschicht (32), die die optische Anpassung an das an diese Schichtseite angrenzende Medium ermöglicht. Bei einer in Luft aufgespannten Folie 31 kann die Reflexion an der Grenzfläche auf diese Weise um ca. 4 % vermindert werden. Die Durchlässigkeit steigt von 84 auf 88 %.

Die Schichten 33 - 35 können dabei entsprechend den Ausführungsbeispielen a) oder b) ausgebildet sein.

Für das Ausführungsbeispiel nach Fig. 3 könnte jedoch auch eine herkömmliche Deckschicht Verwendung finden.

Entscheidend für die erhöhte Beständigkeit gegen Korrosionserscheinungen ist der Stickstoffanteil in der dielektrischen Deckschicht auf der reinen Metallschicht.

Ausführungsbeispiele für das Verfahren zur Herstellung derartiger Folien sind im folgenden beschrieben.

Ausführungsbeispiel 1 (s. Fig. 1):

Auf einer 50 μm Polyesterfolie 11, 21 (Trägerfolie) wird im Bandverfahren mit Hilfe einer reaktiven Magnetronzerstäubung eine TiO_2TiN -Schicht aufgebracht. Die Partialdrücke des Reaktionsgases sind $p_{\text{AR}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$,

...

130067/0116

3027256

6428

- 117 -

- 12 -

$p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar, $p_{N_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Aufstäubrate beträgt 140 nm/min bei einer Bandgeschwindigkeit von 0,5 m/min. Eine Silberschicht wird bei einem Argonpartialdruck von $p_{AR} = 1 \cdot 10^{-3}$ Torr mit einer Rate von 100 nm/min aufgestäubt. Danach folgt die zweite TiO_2TiN -Schicht wie oben angegeben.

Ausführungsbeispiel 2 (Fig. 2):

Zur Herstellung einer dielektrischen Mehrfachschicht mit mehreren Einzelschichten wird der Träger 21 in unterschiedlicher Restgasatmosphäre mehrmals an der Kathode vorbeigeführt. Die Bandgeschwindigkeit wird dabei so gewählt, daß die benötigte Gesamtschichtdicke gerade erreicht wird.

Zunächst wird bei einem Stickstoff-Partialdruck von $p_{N_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar z. B. eine TiN-Schicht mit einer Massenbelegung wie zuvor angegeben. Dann folgt durch Zerstäubung in einem Argon-Sauerstoffgemisch bei $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar eine TiO_2 -Lage, deren Dicke durch Variation der Bandgeschwindigkeit oder der Abstäubrate eingestellt wird.

Danach folgt in bereits beschriebener Weise (siehe Ausführungsbeispiel 1) eine Silberschicht und dann wieder zunächst eine TiO_2 -Schicht und schließlich wieder eine TiN-Schicht.

Es kann entsprechend dem Ausführungsbeispiel 2 eine TiO_2TiN -Schicht oder eine reine TiN-Schicht in einer

...

130067/0116

3027256

-18-

- 13 -

5428

TiO₂-Schicht eingebettet sein, um die dielektrische Deckschicht (Mehrfachschichtsystem) zu bilden.

Ausführungsbeispiel 3:

Zur Herstellung einer unterstöchiometrischen TiO_x-Schicht wird der Sauerstoff-Partialdruck p_{O₂} um 15 % gegenüber dem für die stöchiometrische Zusammensetzung erforderlichem Druck erniedrigt. Hierdurch steigt die Absorption der Schicht unabhängig von der Wellenlänge um 1 %. Die übrigen Herstellungsbedingungen erfolgen entsprechend den Ausführungsbeispielen 1 und 2.

Ausführungsbeispiel 4 (Fig. 3):

Die Wärmeschutzfolie (s. Fig. 3) besteht aus Schichten 33 - 35 entsprechend den Ausführungsbeispielen a) bzw. b) (s. Fig. 1 und 2). Auf der Folienrückseite wird durch einen weiteren Prozeßschritt (im gleichen oder einem getrennten Durchlauf) eine $\lambda/4$ -Magnesium-fluoridschicht 32 aufgebracht, was einer Schichtdicke von $\sim 900 \text{ \AA}$ entspricht. Die Transmission des Gesamt-systems erreicht 88 %.

3027256

.19.

6428

R.

Ot/Jä 15.7.1980

Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart

Mehrschichtsystem für Wärmeschutzanwendungen und Verfahren
zu seiner Herstellung

Zusammenfassung

Es wird ein Mehrschichtsystem für Wärmeschutzanwendungen sowie ein Verfahren zur Herstellung des Mehrschichtsystems vorgeschlagen, welches gegenüber herkömmlichen Schutzvorrichtungen oder Reflexionsfolien eine erhöhte Beständigkeit gegen äußere, mechanische, chemische und elektrochemische Einflüsse, d. h. eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweist. Die erfindungsgemäße Neuerung wird insbesondere dadurch erreicht, daß die dielektrischen Deckschichten in einer Argon-Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre hergestellt werden. Hierdurch bilden sich Schichten mit einer gegenüber bekannten Folien anderen Struktur und Zusammensetzung, die zu einer höheren Korrosionsbeständigkeit führen.

130067/0116

20.
Leerseite

6428

Robert Bosch GmbH, Stuttgart Antrag vor 17.7.80
 "Mehrschichtsystem für Wärmedämmungen und
 Verfahren zu seiner Herstellung"

3027256

21.

Nummer:
 Int. Cl.³:
 Anmeldetag:
 Offenlegungstag:

3027256
 E04B 1/78
 18. Juli 1980
 18. Februar 1982

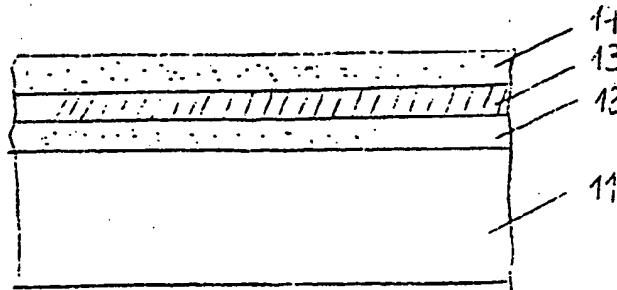


Fig. 1

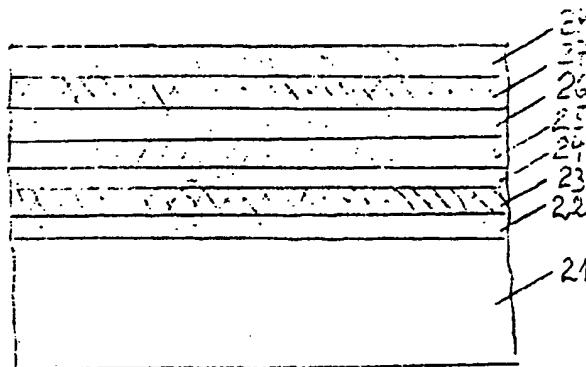


Fig. 2

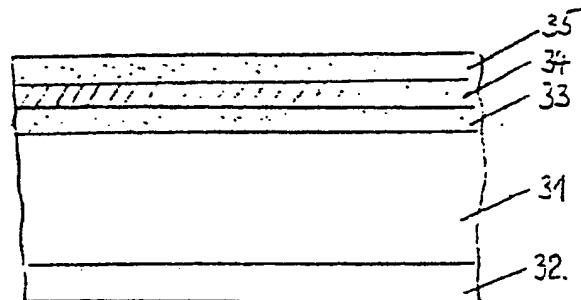


Fig. 3

130067/0116

BAD ORIGINAL